

**METHOD FOR LOW-POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN**

**Publication number:** JP6263822

**Publication date:** 1994-09-20

**Inventor:** URATA HISAO; OSHIKI TOSHIYUKI; AOSHIMA NORIYUKI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND

**Classification:**

- international: **C08F4/69; B01J31/22; C07C2/32; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; B01J31/16; C07C2/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F10/00; C08F4/69**

- European:

**Application number:** JP19930054095 19930315

**Priority number(s):** JP19930054095 19930315

Report a data error here

**Abstract of JP6263822**

**PURPOSE:**To provide a new method for low-polymerization of an alpha-olefin by using a chromium catalyst in which method the formation of a high polymer is inhibited while maintaining the activity of the catalyst. **CONSTITUTION:**A chromium catalyst comprising a chromium salt, an amine, and an alkylaluminum compound is used to the low-polymerization of an alpha-olefin in the presence of an unconjugated diene. When an alpha-olefin, especially ethylene, is low-polymerized by this method, a reactional product consisting mainly of a trimer, especially 1-hexene having high alpha-position selectivity, can be selectively obtained in high yield while inhibiting the generation of a high polymer. Here, this method provides great industrial profits.

.....  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-263822

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 20 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
4/69	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-54095	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月15日	(72) 発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市緑区竜志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	押木 俊之 神奈川県横浜市緑区竜志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市緑区竜志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	介理士 長谷川 晴司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンの低重合方法

(57) 【要約】

【目的】 クロム触媒を用いて  $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、触媒の活性を保持したまま、高分子量重合体の生成量を抑制する新規な  $\alpha$ -オレフィンの低重合方法を提供する。

【構成】 クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて  $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、非共役ジエンの存在下で低重合反応を行なうことを特徴とする  $\alpha$ -オレフィンの低重合方法

【効果】 本発明方法によれば、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンを低重合させて、選択的に三量体を主体とした生成物、特に  $\alpha$  位選択性の高い 1-ヘキセンを高収率で得ることができ、かつ、高分子量重合体の生成を抑制することができるため、多大な工業的利益を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、非共役ジエンの存在下で低重合反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項2】 アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびクロム塩を導入することを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項3】 クロム塩およびアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入することを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

【請求項4】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項1から3に記載の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に関するものである。より詳しくは、クロム系触媒を用いて、特にエチレンから選択的に三重合を主体とした生成物を高収率で得ることができる $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせからなる触媒を用い、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンを低重合することは知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 $MX_n$ で表されるCrを含むVI族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されており、また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を持つクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを三重合する方法が記載されている。

【0003】 一方、先に本発明者らは、クロム-ピロリル結合を持つクロム含有化合物、 $\alpha$ -オレフィン、およびアルキルアルミニウムの接触方法を規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。この方法に従えば、特にエチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを驚異的な高活性で得ることができる。さらに、本発明者らはクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を炭化水素を溶媒とすることで煩雑な操作なしで高収率で製造し、なおかつこれをアルキルアルミニウム化合物と組み合わせることで、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三重合反応を高活性で行い、純度の高い1-ヘキセンを生成させることのできる方法も提案した。

【0004】 また、最近本発明者らは、クロム塩、アミン、 $\alpha$ -オレフィン、およびアルキルアルミニウム化合物の接触方法を規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三重合反応を行う方法も提案した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの量を少なくしようとすると、全体の活性が低下するという問題があり、一方、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子低重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

本発明は、上記のような従来方法の持つ問題を解決し、高収率であり高選択率で工業的に有利に $\alpha$ -オレフィンの低重合物、特に1-ヘキセンを得ることを可能とする、新規な $\alpha$ -オレフィンの低重合方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィン、とくにエチレンを低重合する方法において、非共役ジエンの存在下で低重合反応を行うことにより、極めて高い $\alpha$ 位置選択性で1-ヘキセンが生成し、また非常に高い活性で低重合反応が進行することを見だし、本発明を完成した。

【0007】 即ち、本発明の要旨は、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法において、非共役ジエンの存在下で低重合反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの低重合方法に存する。以下、本発明をより詳細に説明する。

【0008】 本発明において使用されるクロム塩は、一般式 $CrX_n$ （式中、クロムの価数は1価ないし6価であり、Xは同一、又は、相互に異なる任意の有機又は無機基であり、nは1ないし6の整数である。）で表される。nの値としては2以上が好ましい。有機基としては、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。有機基の炭素数は、通常1~30であり、炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラキル基等が挙げられる。無機基としては、ハロゲン、硝酸基、硫酸基、または酸素等が挙げられる。好ましくは、クロム塩はアルコキシ塩、カルボキシ塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンと、あるいはハロゲン化物であり、具体的にはクロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム

3

(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(II) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但しここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(II)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCOCCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。また、これらのクロム塩と電子供与体からなる錯体も用いることができる。電子供与体としては、窒素、酸素、リン、及び硫黄化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリジン等が挙げられる。酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルエタン、ジグリウム、トリグリウム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リン化合物としては、ヘキサメチルフォスファリアミド、ヘキサメチルフォスフロストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。従って、クロム塩と電子供与体からなる錯体としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられ、具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(1-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(1-\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。クロム塩としては、炭化水素溶液中に可溶な化合物がより好ましく、クロムのβ-ケトナート塩、クロムのカルボン酸塩、クロムのβ-ケトエステルのアニオンとの塩、クロムのβ-ケトカルボン酸塩、クロムのアミド錯体、

4

クロムのカルボニル錯体、クロムの各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。クロムの各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等としては、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0009】また、本発明のクロム触媒であるクロム塩およびアミンの代わりに、例えばクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を用いることもできる。クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物は、先に例示したクロム塩及び金属ピロリドを溶液中で反応させることにより得られる。金属ピロリドは、ピロール、およびピロールの誘導体から誘導されるものを指し、ピロール誘導体としては、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール等が挙げられ、金属としては、水素を含むIA族、IIA族、IIIB族、およびIVB族から選択される。好ましい金属ピロリドとしては、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド等が挙げられる。また、金属ピロリドの代りに、ピロール、およびピロール誘導体そのものを用いてもよい。

【0010】また、本発明においては、クロム触媒としてクロム塩およびアミンを用いることで、空気あるいは湿度に対して極めて不安定なクロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を一旦合成単離する必要がなく、従って、α-オレフィンの低重合プロセスの他に該クロム含有化合物の製造工程、単離工程を経る必要がなく、さらには不安定な該化合物の貯蔵槽が不要であり、全体の製造プロセスにかかる建設費が安くなるという利点がある。

【0011】本発明においては、クロム塩あるいはクロム-ピロリル結合を含むクロム含有化合物を無機炭化物等の担体に担持して用いることもできるが、好ましくはそのような操作をせずに、単にアルキルミウム化合物および/またはアミンと組み合わせるだけで用いるのがよい。本発明におけるα-オレフィンの低重合は、通常、炭化水素溶液中で行われるが、クロム塩およびクロム含有化合物の濃度は、溶媒1リットルあたり0.1mg~5gである、好ましくは1mg~2gである。

【0012】本発明の触媒系のもう一つの構成要素であるアミンは、1級または2級のアミン、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、およびこれらの混合物を総称してアミンと呼ぶこととする。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとして、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジクロ



7

の存在下で $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンの低重合反応を行なうと、生成する $\alpha$ -オレフィンの純度および活性が向上するが、この理由については未だ推定の域をでないが、非共役ジエンが、クロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物から調製されるクロム触媒に配位することにより、ヘキセン類に含まれる二重結合の位置異性体の生成が抑制されるため、1-ヘキセンの純度が向上するものと考えられる。さらに、非共役ジエンがクロム原子に配位することによりクロム原子上の電子密度が高くなり、その結果、電子豊富になったクロム触媒自身の低重合反応活性が向上するものと考えられる。また、本発明で用いる非共役ジエンは、どのような方法で反応系内に添加してもかまわない。

【0017】本発明では、これらのクロム塩、アミン、およびアルキルアルミニウム化合物からなるクロム触媒が活性種となつて $\alpha$ -オレフィンの低重合がおこるが、該クロム塩をアルキルアルミニウム化合物と前もって接触させることなく $\alpha$ -オレフィンおよび該クロム触媒を反応系に供給することが好ましい。そのためには、クロム塩とアルキルアルミニウム化合物とを、前もって物理的に接触させないのが最も確実な方法であつて、具体的に、(1)アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびクロム塩を導入する、(2)クロム塩およびアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入する、(3)クロム塩を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミンおよびアルキルアルミニウム化合物を導入する、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム塩およびアミンを導入する、(5)クロム塩、アミン、アルキルアルミニウム化合物および $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、といった方法等が考えられる。

【0018】クロム塩を、前もってアルキルアルミニウム化合物と反応させた場合、他の反応方法に比べ、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低くなる。この理由は未だ明らかではないが、クロム塩とアルキルアルミニウムを反応させた場合、クロム塩に配位している配位子と、アルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられるが、この際生成するアルキル-クロム化合物は、それ自身では不安定であり、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果として低重合反応には不適当な脱メタリ化が起こつてしまうため、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低下するものと考えられる。

【0019】本発明における反応温度は0~250℃であるが、好ましくは0~150℃である。また、反応圧力は常圧ないし250 kg/cm<sup>2</sup>程度だが、100 kg/cm<sup>2</sup>以下で十分である。本発明においては、溶媒を用いて低重合反応が実施され、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ

8

ン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状炭素置換炭化水素、およびクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素芳香族炭化水素等が溶媒として使用される。これらの溶媒のうち、直鎖状または脂環式の飽和炭化水素が好ましい。また、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそのもの、あるいは反応の主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いることもできる。これらの $\alpha$ -オレフィンとしては、4から30の炭素数を有するものが使用されるが、常温で液状のものが特に好ましい。また、ここに例示した化合物の混合物を反応溶媒として用いても一向に差し支えない。

【0020】本発明において用いられる原料の $\alpha$ -オレフィンは、置換、非置換の2~30の炭素原子を有するものである。具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に本発明はエチレンの低重合に好適であり、高活性で高選択的に1-ヘキセンを得ることができ、

【0021】反応は回分式、連続式何れでも実施できる。滞留時間としては、1分から20時間の範囲であるが、好ましくは0.5~6時間である。本発明の $\alpha$ -オレフィンの低重合においては、反応時に水素を共存させることができる。水素の共存により、活性、三量体選択率の向上が認められるのが好ましい。

【0022】

【実施例】以下に、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えな限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておく。ヘプタン(47ml)、トリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(0.4mmol、1ml)、ピロールのヘプタン溶液(1.3ml、0.0625mmol)、および1、5-シクロオクタジエン(9.41mmol)をオートクレーブ副側に仕込み、一方、触媒フィード管にクロム(III)2-エチルヘキサノエート(10mg、0.0208mmol)のヘプタン(1ml)溶液を仕込んだ。この時点では、クロム塩とトリエチルアルミニウムは、接触していない。オートクレーブを100℃に加熱し、次いで、100℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム塩がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が35kg/cm<sup>2</sup>まで導入し、以後、全圧を35kg/cm<sup>2</sup>に、反応

温度を100℃に維持した。1時間後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。反応条件および結果を表-1に示す。

\* 施例1と同様に反応を行った。反応条件および結果を表-1に示す。

【0023】

【表1】

比較例1

1、5-シクロオクタジエンを添加しないこと以外は実\*

表 - 1

No.		実施例1	比較例1
Cr 塩		Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	Cr(2EHA) <sub>3</sub> <sup>*</sup>
Cr 塩量	mg	10	10
溶媒		ヘプタン	ヘプタン
溶媒量	ml	50	50
非共役ジエン		1,5-シクロオクタジエン	
非共役ジエン量	mmol	9.41	
Et <sub>3</sub> Al量	mmol	0.4	0.4
エチレン圧	kg/cm <sup>2</sup>	3.5	3.5
全圧	kg/cm <sup>2</sup>	3.5	3.5
反応温度	℃	100	100
反応時間	h	1	1
オレフィン生成量	g	9.22	7.33
組成分布 重量(%)	C <sub>4</sub>	15.1	10.5
	全体	52.3	61.0
	1-C <sub>8</sub> 含量	95.0	92.6
	C <sub>8</sub>	12.3	8.0
	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>	20.1	18.9
	C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>	0.1	0.8
	PR	0.1	0.8
触媒効率	g <sub>ポリ</sub> /gクロム塩	9.22	7.33
触媒活性	g <sub>ポリ</sub> /g <sub>クロム</sub> ・hr	8583	6791

\* Cr(2EHA)<sub>3</sub> = クロム(Ⅲ)2-エチルヘキサノエート

【0024】

【発明の効果】本発明方法によれば、α-オレフィン、特にエチレンを低重合させて、選択的に三環体を主体とした生成物、特にα位置選択性の高い1-ヘキセンを高収

率で得ることができ、かつ、高分子量重合体の生成を抑制することができるため、多大な工業的利益を提供する。